Ueber die Einwirkung des $\alpha\alpha'$-Lutidins auf Aldehyde.

Inaugural-Dissertation,

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Fakultät der Königl. Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

Sonnabend, den 27. Juni 1903, Vormittags $11^1/_2$ Uhr

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigen wird

Fritz Werner

aus Neurode.

Opponenten:

Herr cand. phil. **Georg Gasda,**

Herr cand. phil. **Paul Zenker.**

Breslau

Buchdruckerei H. Fleischmann

1903.

Dem Andenken

meiner lieben Eltern

in herzlicher Dankbarkeit

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im Sommersemester 1902 und im Wintersemester 1902/03 im chemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Geheimen Regierungsrat

Prof. Dr. A. Ladenburg

für die Anregung zu dieser Arbeit und die freundliche Unterstützung bei ihrer Ausführung, sowie für das mir stets entgegengebrachte rege Interesse und ausserordentliche Wohlwollen meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Auch den Herren

Prof. Dr. M. Scholtz

und

Privatdozent Dr. W. Herz

danke ich für die mir jederzeit liebenswürdig gegebenen Ratschläge.

Zu grossem Danke fühle ich mich Herrn

Prof. Dr. C. Hintze

verpflichtet, dessen ausserordentliches Wohlwollen mir stets in dankbarer Erinnerung bleiben wird.

Ebenso spreche ich Herrn

Dr. G. Baumann

für das Interesse, das er mir stets bewies, sowie für seine Liebenswürdigkeit zu jeder Zeit meinen wärmsten Dank aus.

Der Begriff Kondensation ist von Berthelot aus der Physik in die Chemie eingeführt worden. Er bedeutet dort eine Verdichtung von Gasen zu einer Flüssigkeit. Hier, in der Chemie, versteht man nach Ladenburg[1]) unter Kondensation eine Reaktion, bei welcher mehrere gleiche oder chemisch ähnliche Moleküle zuweilen unter Austritt einfacher Moleküle (Wasserstoff, Wasser, Ammoniak etc.) sich zu einem Molekül vereinen. Wenn zwei Körper sich zu einem dritten kondensieren, wie z. B. ein Aldehyd mit einer Pyridin- oder Chinolinbase, so kann das Reaktionsprodukt etweder ohne oder mit Wasseraustritt entstehen. Die Kondensation ohne Wasseraustritt nennt man nach Wurtz[2]) eine Aldolkondensation, da es Wurtz gelang beim Behandeln von Acetaldehyd mit verdünnter Salzsäure einen Körper, β-Oxybutyraldehyd, zu erhalten, dem er den Namen Aldol gab, und der folgende Zusammensetzung hatte:

$$CH_3 - CH(OH) - CH_2 - COH.$$

Eine derartige „Aldolkondensation“ kann dadurch erklärt werden, dass man eine Hydratbildung des Aldehyds annimmt, und dass die eine Hydroxylgruppe des Hydrats mit einem Wasserstoffatom der Methylgruppe eines unveränderten Aldehydmoleküls als Wasser austritt:

---

[1]) Handwörterbuch der Chemie 3, 48.

[2]) Jahresbericht 1872, 448. — Ber. 5, 326, 434, 533. — Ber 6, 676.

$$CH_3 - C\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown H\end{matrix} + H_2O = CH_3 - C\begin{matrix}\diagup OH \\ - OH \\ \diagdown H\end{matrix}$$

$$CH_3 - C\begin{matrix}\diagup OH \\ - OH \\ \diagdown H\end{matrix} + CH_2 - H - C\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown H\end{matrix} =$$

$$CH_3 - CH(OH)CH_2 - C\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown H\end{matrix} + H_2O$$

Dieser Aldehyd geht beim Erwärmen mit etwas Chlorzink unter Wasserabspaltung in Crotonaldehyd über:

$$CH_3 - CH = CH - COH.$$

Man nennt diesen Vorgang „Aldehydkondensation."

Einer der ersten, der das Wesentliche bei diesen Kondensationsvorgängen erkannte, war Gerhardt[1]). Er sagt: „Die Substanzen brauchen kein Wasser zu enthalten, um solches bei gewissen Reaktionen abzuspalten." Das Wichtige ist eben das Auftreten von Körpern, die vorher in den Komponenten nicht fertig gebildet waren. Er schreibt ferner in seiner Theorie der Reste und der kopulierten Verbindungen: „Wenn zwei Körper auf einander reagieren, so tritt aus dem einen ein Element (Wasserstoff) aus, das sich mit einem Element (Sauerstoff) des anderen vereinigt, um eine stabile Verbindung (Wasser) zu erzeugen, währeud die Reste zusammentreten."

Ladenburg beschäftigte sich viel mit Kondensationen von Pyridinbasen mit Aldehyden. Er erhielt Körper mit Wasseraustritt nach der von Baurath[2]) eingeführten Bezeichnung Stilbazolkörper genannt, und Körper ohne Wasseraustritt. Die letzteren nannte Ladenburg Alkamine oder

---

[1]) Compt. rend. 20, 1031.

[2]) Ber. 20, 2719.

kurz Alkine[1]). Die Bedingungen, unter denen sich die Körper kondensieren, sind sehr verschieden. Manche vereinigen sich unter Wasseraustritt schon durch die blosse Einwirkung aufeinander ohne jegliche Kondensationsmittel, wie z. B. die Schiff'schen Basen, oder das α-Allylpyridin entstehen, auf welches ich noch zurückkomme.

Ebenso wurde von Schuftan[2]), Klein[3]) und Roth[4]) im hiesigen Laboratorium ohne kondensierende Mittel gearbeitet.

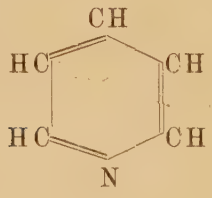
Butter[5]) stellte sogar das von Baurath erhaltene α-Stilbazol ohne Kondensationsmittel dar. In manchen Fällen genügt die Einwirkung des Sonnenlichtes[6]) um Kondensatationsvorgänge herbeizuführen. Häufig ist man jedoch gezwungen, die Reaktion durch kondensierende Mittel einzuleiten. Als solche fungieren z. B. Aluminiumchlorid, Zinkstaub, Salzsäure, Kalkmilch und Zinkchlorid, ebenso Schwefelsäure, Natriumacetat in wässriger Lösung und verdünnte Alkalien.

Da es sich bei meiner Arbeit um die Condensation eines Pyridinderivates mit Aldehyden handelt, so sei es mir gestattet, einiges zur Synthese des Pyridins und Piperidins hier anzuführen.

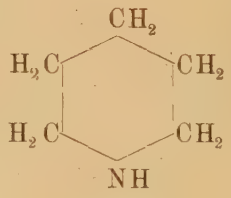
Es ist ein grosses Verdienst Ladenburgs, die Synthese des Piperidins, eines Spaltungsstückes mancher Alkaloide, durch seine Reduktionsmethode ausgeführt zu haben. Hierdurch wurde sowohl die Zusammensetzung des Piperidins

[1]) Ber. 14, 1876.
[2]) Ber. 23, 2717.
[3]) Inaug.-Diss. Breslau 1890.
[4]) Inaug.-Diss. Breslau 1900.
[5]) Inaug.-Diss. Breslau 1891.
[6]) Ber. 14, 1340.

selbst festgesetzt, als auch die Körner-Dewar'sche Formel, dass dem Pyridin eine ringförmige Konstitution zugrunde liege, bestätigt. Die Entdeckung des Piperidins muss Anderson[1]) zugeschrieben werden; denn andere Forscher, wie Rochleder und Wertheim, waren über die Natur der Base noch im unklaren. Von Wertheim wurde sie später als Picolin[2]) aufgefasst. Cahours berichtigte unabhängig von Anderson Wertheims Angaben. Durch eingehende Untersuchungen gelang es ihm, die wichtigsten Derivate des Piperidins darzustellen[3]). Dass zwischen Piperidin und Pyridin eine Verwandschaft vorliege, wurde zuerst von Hofmann[4]) ausgesprochen. Die genügenden Beweise dafür konnte er allerdings nicht bringen. Königs[5]) und auch Hofmann[6]) haben dann später aus Piperidin Pyridin dargestellt, und somit ersteres als Hexahydropyridin bezeichnen können.



Pyridin



Piperidin

Königs führte das Piperidin durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure in die wasserstoffärmere Base über. Das Pyridin entstand unter Entwicklung von schwefliger

---

[1]) Ann. 75, 82, 84, 345.

[2]) Ann. 70, 58,

[3]) Ann. chim. phys. [3], 38, 76.

[4]) Ber. 12, 984.

[5]) Ber. 12, 2341.

[6]) Ber. 16, 588.

Säure ohne Abscheidung von Kohle. Hofmann[1]) gelang die Darstellung auf anderem Wege. Er erwärmte Acetpiperidin gelinde mit Brom und erhielt Pyridin neben Mono- und Dibrom-Pyridin. Königs versuchte Pyridin mit Zinn und Salzsäure zu reduzieren[2]). Er erhielt tatsächlich Piperidin, aber nur in äusserst geringer Ausbeute.

Erst Ladenburg[3]) gelang es durch Reduktion mit Natrium und Alkohol Pyridin glatt in Hexahydropyridin überzuführen.

Letzteres war, wie Ladenburg und Roth[4]) nachwiesen, vollkommen mit dem aus Pfeffer erhaltenen Piperidin identisch.

Nach dieser Methode sind von Ladenburg und seinen Schülern viele Derivate des Pyridins in die entsprechenden Piperidinbasen übergeführt worden.

Ladenburg[5]) hatte früher auf die weitgehenden Analogien zwischen Säureamiden und den Aminen der Alkohole hingewiesen und vermutet, dass sich aus dem Pentamethylendiamin Pentamethylenimin darstellen lassen müsse, ähnlich der Darstellung von Succinimid[6]) aus Succinamid:

$$C_2H_4\begin{<}CONH_2\\CONH_2\end{>} = C_2H_4\begin{<}CO\\CO\end{>}NH + NH_3$$

und Glutarimid aus glutarsaurem Ammonium[7]).

$$C_3H_6\begin{<}COONH_4\\COONH_4\end{>} = NH_3 + 2H_2O + C_3H_6\begin{<}CO\\CO\end{>}NH.$$

---

[1]) Ber. 16, 586.
[2]) 14, 1856. Anm.
[3]) Ber. 17, 388.
[4]) Ber. 17, 388
[5]) Ber. 16, 1149.
[6]) Fehling, Ann. 49, 196.
[7]) Habermann, Ann. 169, 257.

Diese Vermutung wurde durch die von Ladenburg so glänzend gelungene Darstellung von Piperidin[1]) durch rasches Erhitzen von salzsaurem Pentamethylendiamin zur Gewissheit.

$$CH_2\begin{matrix}CH_2 - CH_2 - NH_2 \cdot HCl \\ CH_2 - CH_2 - NH_2 \cdot HCl\end{matrix} =$$

$$= CH_2\begin{matrix}CH_2 - CH_2 \\ CH_2 - CH_2\end{matrix}NH - HCl + NH_4Cl$$

Diese Synthese ist für die Konstitution des Pyridin von fundamentaler Wichtigkeit. Interessant ist auch hier der Übergang eines Körpers aus der aliphatischen Reihe in die Reihe der cyklischen Verbindungen.

Durch Reduktion des Trimethylencyanürs mit Zinn und Salzsäure konnte das Pentamethylendiamin nur in äusserst geringen Ausbeuten erhalten werden, so dass sich schon grosse Schwierigkeiten bei der Darstellung des Ausgangsproduktes bildeten. Auch in diesem Falle schaffte die Ladenburg'sche Reduktionsmethode Abhilfe.

Bei der Kondensation von Aldehyden mit Chinolin- und Pyridinbasen geben von den ersteren nur die α- und γ-Methylderivate Reaktionsprodukte. Von den letzteren, die im allgemeinen schwieriger aufeinander einwirken, schienen nur die reaktionsfähig zu sein, welche die Methylgruppen in α-, oder was ja gleich ist, in α'-Stellung enthalten. Bis W. Königs[2]) eine Arbeit veröffentlichte:

„Über die Kondensation von Formaldehyd mit α-Picolin und γ-Methyl-β-Aethylpyridin," wonach es ihm gelungen ist, ähnlich wie beim Chinaldin und Lepidin, auch bei den

---

[1]) Ber. 18, 2956 u. 3100.

[2]) Ber. 35, 1343, 1349.

analogen Pyridinderivaten mehrere Moleküle Formaldehyd in die α- und γ-ständige Methylgruppe einzuführen.

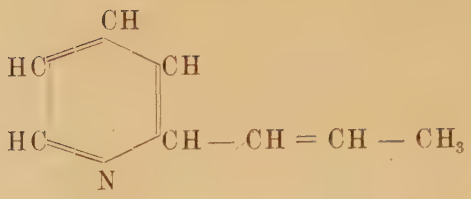
Die Kondensation mit diesen Basen erklärt sich leicht durch Annahme einer Hydratbildung des Aldehyds und nachheriger Abspaltung eines der beiden gebildeten Hydroxyle mit einem Wasserstoffatom einer Alkylgruppe der betreffenden Base. Durch Wasserabspaltung entsteht eventuell eine ungesättigte Verbindung. Es sei jetzt noch gestattet, einige der wichtigsten und interessantesten Kondensationen von Pyridin- nnd Chinolinbasen hier anzuführen.

Man kann wohl behaupten, dass durch die Kondensation in das früher so unerforschte Gebiet der Pflanzenalkaloide die erste Bresche gelegt wurde.

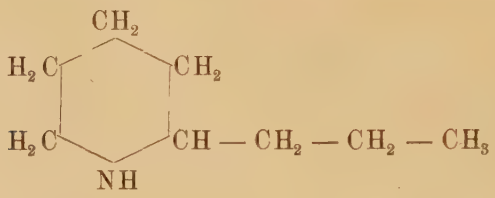
Ladenburg war es, welcher durch die Synthese des Coniins, des ersten Alkaloids, dessen Aufbau aus den Elementen[1]) gelang, tiefer in das Wesen der Alkaloide eindrang. Wusste man doch früher nur, dass die Alkaloide äusserst giftig seien, Stickstoff enthalten und alkalischen Charakter zeigen. Hofmann gelang es im Johre 1881 die richtige Zusammensetzung des Coniins zu ermitteln; aber erst Ladenburg erkannte es als Propylpiperidin. Es gelang ihm[2]), aus α-Allylpyridin durch Reduktion mittelst Natrium und Alkohol ein α-Normalpropylpiperidin herzustellen. Das zur Synthese verwendete α-Allylpyridin erhielt Ladenburg[3]) durch die Einwirkung von Paraldehyd auf α-Picolin im Einschmelzrohr durch Erhitzen auf 250°. Es trat ein Molekül Wasser aus. Der entstandene Körper hatte folgende Konstitution:

---

[1]) Ber. 22, 1403.
[2]) Ber. 19, 2578.
[3]) Ber. 19, 2578.



Durch die Reduktion mit Natrium und Alkohol entstand das dem inaktiven Coniin identische α-Propylpiperidin:



Dieses synthetisch erhaltene inaktive Coniin führte Ladenburg durch fraktionierte Krystallisation des rechtsweinsauren Salzes in das Rechts-Coniin über, und erhielt so einen Körper, der vollständig mit dem in der Natur vorkommenden, das giftige Prinzip des Schierlings ausmachenden Coniin übereinstimmt. Er erhielt auch das Links-Coniin aus den Mutterlaugen des Rechts-Coniin-Jodcadmiumsalzes.

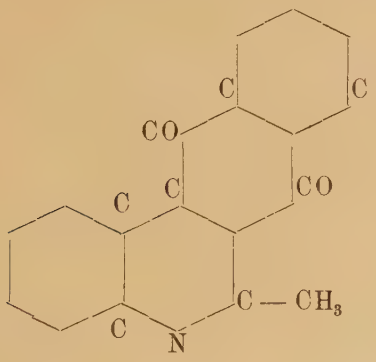
Durch die Untersuchungen von Traub[1]), Jacobson und Reimer[2]) ist festgestellt worden, dass nur alkylierte Derivate fähig sind, Kondensationsprodukte zu bilden. Die Annahme, den Kern gewisser Chinolin- und Pyridinverbindungen substituiert zu haben, musste von letztgenannten Forschern berichtigt werden. Jacobson und Reimer erhielten durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit rohem

[1]) Ber. 16, 297, 878.

[2]) Ber. 16, 513, 2607.

Teerchinolin einen gelben Farbstoff, den sie Chinolingelb nannten.

Von diesem Körper wiesen sie auch nach, dass er mit dem von Traub gefundenen Chinophtalon identisch sei. Dem Körper wurde folgende Konstitutionsformel beigelegt:



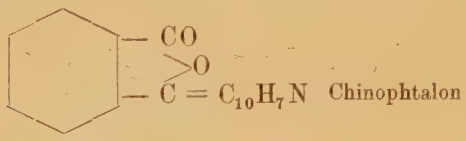
Auch zeigten sie, dass dieser Farbstoff nur aus dem im rohen Teerchinolin enthaltenen Chinaldin entstehe und nahmen an, dass zwei Wasserstoffatome des Pyridinkerns durch das zweiwertige Radikal Phtalyl ersetzt werden.

Zu der Annahme, dass eine Substitution im Pyridinring stattgefunden hat, wurden sie bewogen durch das Pyrophtalon, welches sie als eine dem Chinophtalon ganz analoge Verbindung erhielten. Erst als sie erkannten, dass das Pyrophtalon aus reinem Pyridin nicht entsteht, sondern aus dem beigemengten Picolin, wurde die Formel des Chinophtalons dahin abgeändert, dass die Anlagerung nur in den Seitenketten erfolgt:

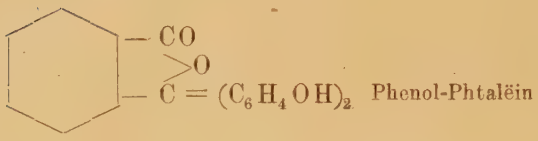
$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}O + CH_3 - C_9H_6N$$

$$= H_2O + C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}CH - C_9H_6N$$

Nach der neueren Formel für das Phenol-Phtaleïn[1]) muss auch obige Formel noch insofern berichtigt werden, dass nämlich nicht ein Anhydridsauerstoffatom, sondern das einer CO-Gruppe zur Wasserbildung dient.

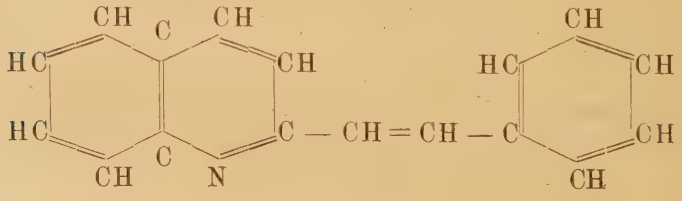


Chinophtalon



Phenol-Phtaleïn

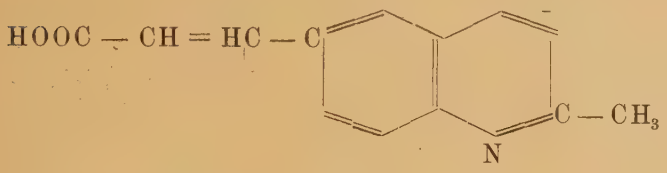
Jacobson und Reimer stellten auch durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Chinaldin fast gleichzeitig mit Wallach und Wuesten[2]) Benzylidenchinaldin dar. Letztere Forscher, welche sich viel mit Kondensationen zwischen aromatischen Aminen und Milchsäure beschäftigten, zeigten, dass das Benzylidenchinaldin in Schwefelkohlenstofflösung leicht ein Molekül Brom addiert. Hieraus schlossen sie auf eine doppelte Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen und brachten das durch folgende Konstitutionsformel zum Ausdruck:



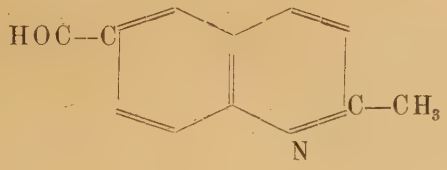
[1]) Ann. 202, 36.

[2]) Ber. 16, 2008.

v. Miller und Kinkelin[1]) behandelten p-Amidozimmtsäure mit Paraldehyd und konzentrierter Salzsäure, und sie erhielten so die p-Chinaldinacrylsäure:



Diese wurde durch Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Benzol in den sehr schön krystallisierenden p-Chinaldinaldehyd übergeführt. Es kommt ihm folgende Formel zu:



Diesen Aldehyd liessen sie auf Chinaldin einwirken und gelangten zu einem gelben Farbstoff.

Von Eckhardt[2]) wurde in derselben Weise der m-Chinaldinaldehyd dargestellt und mit Chinaldin kondensiert.

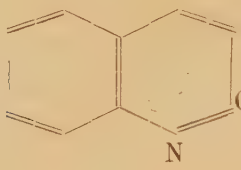
Bei den meisten dieser Kondensationen lassen sich aldolartige Körper nicht isolieren, obwohl die Reaktionen in vielen Fällen so verlaufen werden, dass sich zuerst derartige additionelle Produkte bilden, die dann in die wasserärmere Verbindung übergehen.

---

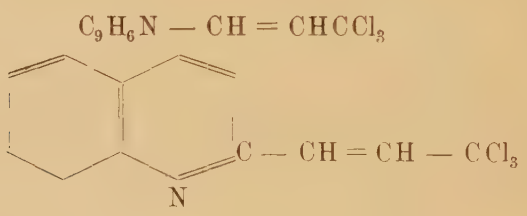
[1]) Ber. 18, 3234.

[2]) Ber. 22, 271.

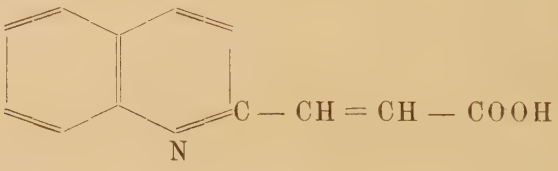
v. Miller und Spady[1]) liessen Chloral auf Chinaldin einwirken und erhielten einen aldolartigen Körper von folgender Konstitution:



Einhorn[2]) erhielt bei Zusatz von etwas Chlorzink zu ebengenannten Komponenten direkt das Trichloräthylidenchinaldin:

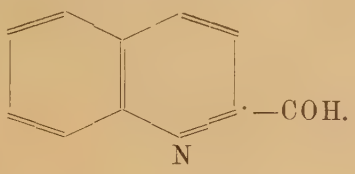


Dieses von v. Miller und Spady erwähnte Kondensationsprodukt führte Einhorn[3]) durch alkoholisches Kali in die α-Chinolinacrylsäure über:



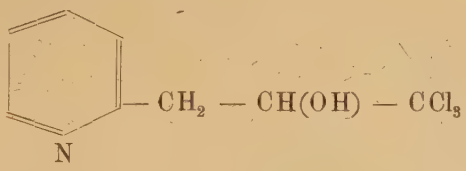
[1]) Ber. 18, 3402.
[2]) Ber. 18, 3465.
[3]) Ber. 18, 3465.

v. Miller und Spady, auch Einhorn, stellten analog der Arbeit von Kinkelin daraus durch Behandeln mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Benzol den Chinolin-α-Aldehyd von folgender Konstitution dar:



Je nach den Bedingungen, unter denen man arbeitet, erhält man bald aldolartige bald wasserfreie Verbindungen.

Deshalb führe ich hier noch eine Arbeit von Einhorn und Liebrecht[1]) an. Chloral und α-Picolin addieren sich zu Trichlor-α-oxypropylpyridin,



einer sehr starken Base, die durch Salzbildung wohl charakterisiert ist. Erhitzt man sie mit alkoholischem Kali, so geht sie unter gleichzeitigem Austritt eines Moleküls Wasser in die α-Pyridylacrylsäure über:

$$C_5H_4N\cdot CH_2\cdot CH(OH)C\cdot Cl_3 + 4KOH$$
$$= C_5H_4N\cdot CH{:}CH\cdot COOK + 3KCl + 3H_2O.$$

Eisele[2]) liess Paraldehyd auf Chinaldin einwirken und erhielt dadurch das α-Allylchinolin:

$$C_9H_6N\cdot CH_3 + CH_3\cdot COH$$
$$= C_9H_6N\cdot CH = CH\cdot CH_3 + H_2O.$$

[1]) Ber. 20, 1592.

[2]) Ber. 20, 2043.

Nebenbei erhielt er noch eine aldolartige Verbindung,

$$C_9H_6N \cdot CH_2 — CH(OH) \cdot CH_3,$$

aus der sich beim Destillieren Wasser abspaltete.

Methner[1]) liess Chinaldin, Formaldehyd und Wasser aufeinander einwirken, analog den Arbeiten Ladenburgs in der Pyridinreihe. Er erhielt das Chinaldylalkin und hieraus das α-Vinyl-Chinolin.

Das Lepidin verhält sich ebenso wie das Chinaldin bei den Kondensationen mit Aldehyden. Mit den Kondensationen von αα'-Lutidin haben sich bis jetzt Schuster[2]) und Einhorn u. Gilbody[3]) beschäftigt.

Ersterer kondensierte es mit Benzaldehyd, letztere mit Chloral. Schuster gelang es, sowohl eine als auch beide Methylgruppen des αα'-Lutidins mit einem, respektive zwei Molekülen Aldehyd zu kondensieren.

Im ersten Falle trat ein, im zweiten traten zwei Moleküle Wasser aus.

Ähnlich verlief bei mir die Reaktion mit dem nächsthöheren Aldehyd, dem p-Toluylaldehyd.

Die Schuster'schen Reaktionsprodukte zeigen mit den Meinigen auffallende Analogieen z. B. die intensive gelbe Farbe der salzsauren Salze, die Löslichkeit und den Perlmutterglanz der beiden Basen. Interessant ist es auch, dass es mir ebensowenig wie Schuster gelang, die in α- und α'-Stellung unter Austritt von zwei Molekülen Wasser kondensierte Base durch die mit so glänzenden Erfolgen gekrönte Ladenburg'sche Reduktionsmethode zu reduzieren. Dagegen

---

[1]) Ber. 27, 2689.

[2]) Ber. 25, 2398.

[3]) Ber. 26, 1417.

reduzierte Schuster das Benzyliden $\alpha\alpha'$-Dimethyl-Pyridin mit Natrium und Alkohol. Wegen zu geringer Ausbeute musste ich bei der entsprechenden Methylverbindung von einer Reduktion absehen. Die Reduktion dürfte bei genügend Material, analog der Schuster'schen Reaktion, wohl ausführbar sein. Ausser mit p-Toluylaldehyd kondensierte ich das $\alpha\alpha'$-Lutidin noch mit p- und m-Nitrobenzaldehyd.

Experimenteller Teil.

A) Kondensation des αα'-Lutidins mit p-Toluylaldehyd.

Das αα'-Lutidin wurde aus dem von Erkner in den Handel gebrachten β-Picolin gewonnen. Das β-Picolin wurde zu diesem Zwecke in einem Ladenburg'schen Destillationskolben einer mehrfachen Fraktionierung unterworfen. Die Fraktion von 139—143° C. wurde nach der von Ladenburg angegebenen Methode zuerst durch das Quecksilberdoppelsalz gereinigt. Die Base wurde hierbei unter Kühlung in der berechneten Menge Salzsäure gelöst und mit überschüssiger Salzsäure und einer berechneten Menge von Quecksilberchlorid in Lösung versetzt. Es fiel sofort ein krystallinischer Niederschlag aus. Das Salz wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und in saurer Lösung mehrmals umkrystallisiert. Es zeigte schliesslich den Schmelzpunkt 187° C., der sich auch bei weiterem Umkrystallisieren nicht mehr änderte. Die Base wurde aus diesem Doppelsalze mittelst Kali isoliert und getrocknet. Sie stellt eine wasserhelle, klare Flüssigkeit von eigentümlich pyridinartigem Geruch dar, die von 141,5—142,5° C. siedet und sich in heissem Wasser schwerer löst als in kaltem. Da bei Anwendung dieser Methode die Ausbeuten an reiner Base sehr gering waren, wurde bei späteren Ver-

suchen das αα'-Lutidin durch Pressen seines salzsauren Salzes auf folgende Weise gereinigt: Die durch öfteres Fraktionieren aus dem β-Picolin erhaltene Fraktion von 139—43° C. wurde nach Ladenburg mit der berechneten Menge Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbade so lange eingedampft bis ein dicker Krystallbrei entstand. Letzterer wurde im Vacuumexsiccator über Kalk getrocknet, bis jegliche Spuren von Wasser und freier Salzsäure entfernt waren. Dieses salzsaure Salz wurde in der Filterpresse gepresst und mit Kali in die Base zurückverwandelt. Die Ausbeuten an reiner Base waren bei diesem Verfahren bedeutend günstiger. Der zur Verwendung kommende p-Toluylaldehyd wurde von Schuchardt aus Görlitz bezogen und der bei 202° C. übergehende Teil benutzt. Molekulare Mengen 5,5 gr. p-Toluylaldehyd und 5 gr. αα'-Lutidin wurden im Einschmelzrohr bei Gegenwart von etwas Chlorzink auf 235° C. 10 Stunden erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich kein Druck. Die Reaktionsmasse war zum grössten Teil fest, gelb gefärbt und von krystallinischer Struktur. An den Bändern der Röhre waren Wassertropfen bemerkbar, ein Zeichen, dass die Reaktion unter Wasseraustritt von statten gegangen war. Der Röhreninhalt wurde mit Wasserdämpfen behandelt, wobei nur wenig αα'-Lutidin überging. Der Rückstand war eine feste, in Wasser unlösliche Masse. Das Reaktionsprodukt wurde jetzt mit verdünnter Salzsäure sowohl in der Kälte, als auch in der Wärme behandelt. Schon in der Kälte trat hierbei eine starke Gelbfärbung ein. Es war also etwas in Lösung gegangen.

Da ein grosser Teil des Reaktionsproduktes trotz weiteren Hinzufügens von Salzsäure nicht in Lösung ging, so filtrierte ich die gelöste Substanz ab und wusch den Rückstand mit Wasser. Derselbe war gelb gefärbt und bestand neben

Verunreinigungen, wie ich später zeigen werde, aus dem in Salzsäure so gut wie unlöslichen salzsauren Salz des p-Dimethyl-Dibenzyliden-$\alpha\alpha'$-Lutidins.

Der in verdünnter Salzsäure lösliche Körper wurde zur Entfernung etwaiger Schmieren mit Tierkohle gekocht. Aus der filtrierten, eingeengten Lösung krystallisierte selbst nach längerem Stehen nichts aus. Durch Versetzen mit Kali wurde die neue Base als weisser, flockiger Niederschlag abgeschieden. Dieser wurde tüchtig mit Wasser gewaschen und in Alkohol gelöst. Um eine Krystallisation aus diesem Lösungsmittel herbeizuführen, musste die Lösung mit so viel Wasser versetzt werden, bis gerade eine schwache Trübung eintrat. Nach dem Erwärmen auf dem Wasserbade krystallisierte aus der filtrierten Lösung beim ganz allmähligen Erkalten die neue Base in schönen perlmutterglänzenden Blättchen aus. Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt bei 144—145° C. Die auf diese Weise gewonnene Base ist das

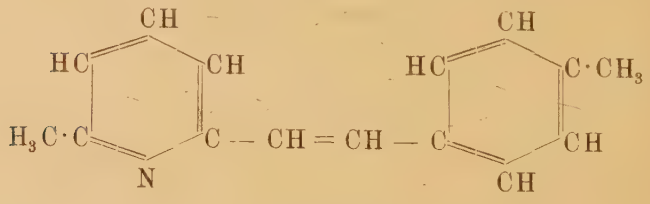
p-Methyl-Benzyliden-$\alpha\alpha'$-Lutidin.

Es hat sich nach der Gleichung

$$C_7H_9N + C_8H_8O = C_{15}H_{15}N + H_2O$$

gebildet.

Der Base kommt folgende Konstitutionsformel zu:



Sie ist so gut wie unlöslich in kaltem und heissem Wasser, leicht löslich dagegen in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1467 gr. Substanz enthielten
0,4620 gr. CO_2
0,0900 gr. H_2O
0,1624 gr. lieferten bei 764 mm. Barometerstand und 17° C. 9,7 ccm. Stickstoff.

Berechnet für: $C_{15}H_{15}N$ (Mol. Gew. = 209,19).	Gefunden:
% C 86,05	85,88.
% H 7,24	7,02.
% N 6,71	6,97.

Die Destillation mit Wasserdampf wurde später nicht mehr ausgeführt, da gründliches Waschen des Reaktionsproduktes und Schütteln der salzsauren Lösung, resp. des salzsauren Salzes, mit Aether zu vollständig analysenreinen Körpern führte.

Die Ausbeute an dem p-Methyl-Benzyliden-$\alpha\alpha'$-Lutidin ist ziemlich gering, da immer hauptsächlich das p-Dimethyl-Dibenzyliden-$\alpha\alpha'$-Lutidin entsteht. Die besten Ausbeuten werden erzielt, wenn man auf 7 gr. Base 11 gr. Aldehyd verwendet.

Salzsaures p-Methyl-Benzyliden-$\alpha\alpha'$-Lutidin.

Die Base wurde in wenig verdünnter Salzsäure gelöst; hierbei trat sofort Gelbfärbung ein, ohne dass jedoch das Salz auskrystallisierte. Beim Verdunsten der Lösung entstanden kleine Nadeln, die aber nicht trocken erhalten werden konnten. Der Versuch, sie im Vacuumexsiccator zu trockenen, misslang ebenso. Es entstand dabei ein ganz zähes Oel, welches erst nach längerer Zeit fest wurde. Ich konnte diesen Körper infolge dessen nicht analysenrein erhalten.

Das Golddoppelsalz.

$(C_{15}H_{15}N.HCl)AuCl_3$

(Mol. Gew. = 549,19).

Versetzte ich die salzsaure Lösung der Base mit Goldchlorid, so fiel ein feinkörniger Niederschlag aus. Derselbe wurde abgesaugt und mit kaltem Wasser sorgfältig gewaschen. Aus stark verdünntem Alkohol krystallisierte das Golddoppelsalz in schönen, langen, rötlichen Nadeln aus, die von 210—211° C. schmelzen. Das Salz ist sehr schwer löslich in Wasser, leicht löslich dagegen in Alkohol und unlöslich in Aether.

Bei der Analyse ergaben:

0,2460 gr. Substanz

0,0878 gr. Au.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{15}H_{15}N.HCl)AuCl_3$	
% Au 35,91	35,70.

Das Quecksilberdoppelsalz.

$(C_{15}H_{15}N.HCl)HgCl_2$

(Mol. Gew. = 516,84)

Die Base wird in Salzsäure gelöst und mit Quecksilberchlorid versetzt. Es entsteht sofort ein grünlichgelber Niederschlag. Derselbe wird aus Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure umkrystallisiert. Die bei 105° C. getrockneten hellgelben Krystalle schmelzen bei 195° C.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1426 gr. Substanz lieferten

0,1807 gr. CO_2

0,0385 gr. H_2O

Berechnet für die Formel:	Gefunden:
$(C_{15}H_{15}N.HCl)HgCl_2$	
% C 34,82	34,56.
% H 3,12	3,09

Das Platindoppelsalz.

$(C_{15}H_{15}N.HCl)_2PtCl_4$

(Mol. Gew. = 827,88).

Die Base wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Platinchlorid versetzt. Das Doppelsalz fällt als voluminöser, rotgelber Niederschlag aus. Es ist löslich in Wasser, Salzsäure und Alkohol, unlöslich in Aether. Der Niederschlag wurde aus ganz verdünnter Salzsäure umkrystallisiert und so in rotgelben Nadeln erhalten. Dieselben schwärzen sich bei 220° C. und sind bei 260° noch nicht geschmolzen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2540 gr. Substanz

0,0595 gr. Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{15}H_{15}N.HCl)_2PtCl_4$	
% Pt 23,52	23,43

Das Pikrat.

$C_{15}H_{15}N.(C_6H_2(NO_2)_3OH)$

(Mol. Gew. = 438,34).

Eine alkoholische Lösung reiner Pikrinsäure erzeugte mit einer alkoholischen Lösung der Base sofort einen kräftigen, gelben Niederschlag. Derselbe ist in Alkohol sehr schwer löslich und wurde deshalb mehrere Stunden am Rückflusskühler mit Alkohol gekocht. Nach dem Erkalten krystallisierte das Pikrat in sehr schönen, glänzenden Blättchen aus, die bei 226° C. unter Zersetzung schmelzen.

Die Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,1759 gr. Substanz lieferten 19,5 ccm. Stickstoff bei 14° C. und 743 mm. Druck.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{15}H_{15}N.(C_6H_2(NO_2)_3OH)$	
% N 12,81	12,74.

Einwirkung von Brom auf p-Methyl-Benzyliden-$\alpha\alpha'$-Lutidin.

Ebenso wie bei Stilben,

$$(C_6H_5 — CH = CH — C_6H_5),$$

durch Einwirkung von Brom das Stilbendibromid

$$(C_6H_5 — CHBr — CHBr — C_6H_5)$$

entsteht, so war auch anzunehmen, dass bei oben genannter Base eine Addition von zwei Atomen Brom stattfinden würde. Um diese Reaktion bei dem p-Methyl-Benzyliden-$\alpha\alpha'$-Lutidin in Kraft treten zu lassen, wurde die reine Base in Schwefelkohlenstofflösung mit Brom im gleichen Lösungsmittel versetzt. Es trat hier augenblicklich eine Entfärbung ein, und das neugebildete Dibromid fiel sofort aus. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser und Alkohol gewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert. Der neue Körper ist in heissem und kaltem Wasser so gut wie unlöslich, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in heissem Eisessig. Das Dibromid fängt bei 144° C. an dunkelgelb zu werden und schmilzt bei 154° C.

0,1764 gr. Substanz ergaben
0,3135 gr. CO_2
0,0625 gr. H_2O

Berechnet für: $C_{15}H_{15}NBr_2$ (Mol. = Gew. = 369,11).	Gefunden:
% C 48,76	48,47.
% H 4,10	4,05.

Der in Salzsäure unlösliche Teil des Reaktionsproduktes aus p-Tolylaldehyd und $\alpha\alpha'$-Lutidin wurde in verdünntem, heissem Alkohol unter Hinzufügung von etwas Salzsäure gelöst.

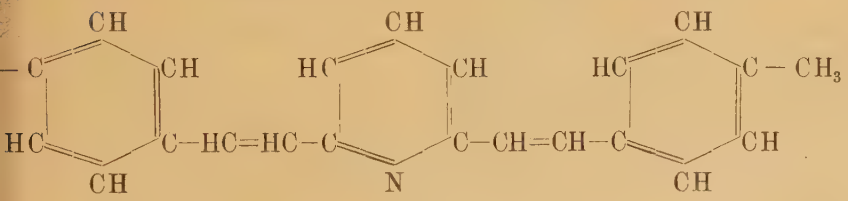
Beim Erkalten krystallisierte das salzsaure Salz der neuen Base in schönen, hellgelben Nadeln büschelartig aus.

Es wurde mit Wasser gut gewaschen und mit Aether tüchtig geschüttelt. Durch öfteres Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wurde es völlig rein erhalten. Aus dem in Wasser suspendierten Salze wurde dann mit Kali die Base abgeschieden. Sie wurde abgesaugt, mit Wasser tüchtig gewaschen und in viel Alkohol (ungefähr auf 3 gr. einen Liter) am Rückflusskühler gekocht. Beim allmähligen Erkalten schieden sich nach längerer Zeit sehr schöne, perlmutterglänzende Blättchen ab, die unter dem Mikroskop deutlich als Prismen erschienen.

Die so erhaltene Base schmilzt bei 202° C. und stellt das p-Dimethyl-Dibenzyliden-$\alpha\alpha'$-Lutidin dar. Sie bildet sich nach folgender Gleichung:

$$C_7H_9N + 2\,C_8H_8O =$$
$$C_{23}H_{21}N + 2\,H_2O.$$

Es kommt ihr nächststehende Konstitutionsformel zu:



Dieser hochmolekulare Körper, den ich zugleich mit dem p-Methyl-Benzyliden-$\alpha\alpha'$-Lutidin als Kondensationsprodukt erhalten habe, ist eine sehr schön krystallisierende Base, ohne jeden Geruch und im feuchten Zustande oder in alkoholischer Lösung ohne irgend welchen Einfluss auf Lackmuspapier. Sie ist dadurch wohl charakterisiert, dass ihre Salze in Wasser entweder sehr schwer löslich oder unlöslich sind. Aus dem Rohprodukt kann sie, wie schon erwähnt, mit Hilfe des salzsauren Salzes von dem p-Methyl-Benzyliden-$\alpha\alpha'$-Lutidin getrennt werden. Sie ist in kaltem

und heissem Wasser vollständig unlöslich. In Alkohol ist sie schwer löslich. In Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist sie leicht löslich, und kann aus diesen Lösungsmitteln in mehr oder weniger schönen Blättchen oder Nadeln erhalten werden.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1481 gr. Substanz enthielten:
0,4828 gr. CO_2
0,0940 gr. H_2O

0,1785 gr. lieferten bei 766 mm. Barometerstand und 18° C. 7 ccm. Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{23}H_{21}N$	
(Mol. Gew. = 311,25).	
% C 88,67	88,90
% H 6,82	7,05
% N 4,51	4,62

Da die Analyse, wie schon gezeigt, ergab, dass sich auch beide Methylgruppen des αα'-Lutidins mit je einem Molekül Aldehyd condensiert hatten, wurden bei weiteren Versuchen stets 7 gr. Base und 11 gr. Aldehyd verwendet. Die Ausbeuten waren jetzt besser. Der Röhreninhalt war völlig fest und krystallinisch. Der Versuch, das Alkin darzustellen, misslang, da bei Zusatz von Wasser in die Bombenröhren auch das p-Dimethyl-Dibenzyliden-αα'-Lutidin entstand, allerdings erst nach dreitägigem Erhitzen auf 240° C. Durch den Wasserzusatz wurde die Ausbeute sehr gering. Grösstenteils konnten Aldehyd und Base wieder zurückgewonnen werden. Ohne Wasser und ohne Chlorzinkzusatz trat überhaupt keine Reaktion ein.

Salzsaures p-Dimethyl-Dibenzyliden-$\alpha\alpha'$-Lutidin.

$C_{23}H_{21}N.HCl + H_2O$

(Mol. Gew. = 365,72).

Dasselbe wurde erhalten, indem die reine Base mit verdünnter Salzsäure und heissem Alkohol versetzt wurde. Nach dem Erkalten der Lösung krystallisierte das salzsaure Salz in schönen, hellgelben Nadeln aus. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wurde das Salz von überschüssiger Salzsäure befreit. Die Krystalle beginnen bei 196° C. etwas zu sintern und schmelzen unter Zersetzung bei 215° C. In Wasser, Aether und Salzsäure ist es unlöslich, leicht löslich dagegen in heissem Alkohol.

Eine Krystallwasserbestimmung ergab ein Molekül Krystallwasser.

Die Analyse der lufttrockenen Substanz zeigte folgende Resultate:

0,1111 gr. Substanz lieferten
0,3084 gr. CO_2
0,0652 gr. H_2O

Berechnet für die Formel: $C_{23}H_{21}N.HCl + H_2O$	Gefunden:
% C 75,46	75,70.
% H 6,62	6,70.

Bromwasserstoffsaures p-Dimethyl-Dibenzyliden-$\alpha\alpha'$-Lutidin.

$C_{23}H_{21}N.HBr + H_2O$

(Mol. Gew. = 410,24.)

Das Salz wurde durch Anwendung von verdünnter Bromwasserstoffsäure wie das salzsaure Salz dargestellt. Die Eigenschaften desselben gleichen denen des salzsauren Salzes. Es bildet wie dieses schöne hellgelbe Nadeln, die aus verdünntem Alkohol analysenrein erhalten wurden. Die Krystalle

fangen bei 265° C. an zu sintern und schmelzen vollständig bei 272° C.

Bei der Analyse des lufttrockenen Salzes lieferten:

0,1542 gr. Substanz
0,3795 gr. CO_2
0,0769 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{23}H_{21}N \cdot HBr + H_2O$	
% C 67,27	67,11
% H 5,91	5,71

Das Golddoppelsalz.

$(C_{23}H_{21}N \cdot HCl)AuCl_3$
(Mol.-Gew. = 654,26.)

Die heisse alkoholische Lösung der Base wurde mit Salzsäure und Goldchlorid versetzt. Beim Erkalten krystallisiert das Golddoppelsalz in rötlichgelben Nadeln aus. Dieselben wurden abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen. Das Salz wurde dann aus heissem, verdünntem Alkohol, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt waren, umkrystallisiert. Die Krystalle wurden bei 105° C. getrocknet. Ihr Schmelzpunkt lag bei 177° C.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,1049 gr. Substanz lieferten
0,0319 gr. Au.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{23}H_{21}N \cdot HCl)AuCl_3$	
% Au 30,28	30,40.

Das Quecksilberdoppelsalz.

$(C_{23}H_{21}N \cdot HCl)HgCl_2$
(Mol.-Gew. = 618,91.)

Löst man unter Hinzufügen von verdünnter Salzsäure die Base in Alkohol, so fällt beim Versetzen der Lösung

mit Quecksilberchlorid das Quecksilberdoppelsalz als voluminöser, grünlichgelber Niederschlag aus. Das Salz ist unlöslich in Äther. Löst man es in verdünntem Alkohol, der einige Tropfen Salzsäure enthält, so krystallisiert es in kleinen, grünlichgelben Nadeln aus, die bei 146° C. anfangen sich zu zersetzen und bei 231° C. unter völliger Zersetzung schmelzen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2358 gr. Substanz lieferten
0,3840 gr. CO_2
0,0721 gr. H_2O

Berechnet für die Formel: $(C_{23}H_{21}N.HCl)HgCl_2$	Gefunden:
% C 44,59	44,46.
% H 3,59	3,50.

Das Platindoppelsalz.

$(C_{23}H_{21}N\cdot HCl)_2PtCl_4$
(Mol.-Gew. = 1032,02.)

Das Platindoppelsalz wird als voluminöser, gelber Niederschlag erhalten, wenn man zu der in Alkohol befindlichen Lösung der Base Salzsäure und Platinchlorid hinzufügt. Aus verdünntem, etwas Salzsäure enthaltendem Alkohol krystallisiert das Doppelsalz in schönen, gelben Nadeln aus, die bei 220° C. anfangen sich zu zersetzen und bei 236° C. schmelzen. In Wasser und Salzsäure ist das Salz so gut wie unlöslich.

Die Analyse des bei 105° C. getrockneten Salzes ergab folgende Werte:

0,2432 gr. Substanz lieferten
0,0462 gr. Pt.

Berechnet für: $(C_{23}H_{21}N\cdot HCl)_2PtCl_4$	Gefunden:
% Pt 18,88	19,00.

Das Pikrat.

$(C_{23}H_{21}N.)(C_6H_2(NO_2)_3OH)$

(Mol. Gew. = 540,41.)

Die Base wurde in heissem Alkohol gelöst und mit einer erkalteten alkoholischen Lösung reiner Pikrinsäure (vom Schmelzpunkt 122° C.) versetzt. Beim Erkalten krystallisierte das Pikrat in schönen, gelben Nadeln aus. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz das Salz bei 226° C. In Wasser und Äther ist es so gut wie unlöslich.

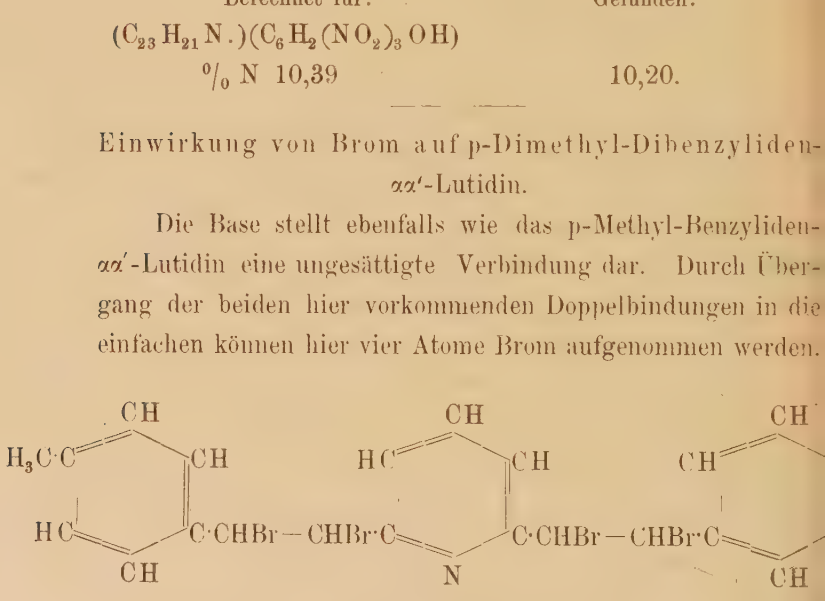
Die Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,1500 gr. Substanz lieferten 12,80 ccm. Stickstoff bei 10° C. und 760 mm. Druck.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{23}H_{21}N.)(C_6H_2(NO_2)_3OH)$	
% N 10,39	10,20.

Einwirkung von Brom auf p-Dimethyl-Dibenzyliden-$\alpha\alpha'$-Lutidin.

Die Base stellt ebenfalls wie das p-Methyl-Benzyliden-$\alpha\alpha'$-Lutidin eine ungesättigte Verbindung dar. Durch Übergang der beiden hier vorkommenden Doppelbindungen in die einfachen können hier vier Atome Brom aufgenommen werden.



Um diesen Körper darzustellen wurde die Base, ebenso wie das p-Methyl-Benzyliden-$\alpha\alpha'$-Lutidin in Schwefelkohlenstoff gelöst und mit einer berechneten Menge Brom

in demselben Lösungsmittel versetzt. Es trat sofort Entfärbung ein, Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffes blieb ein schwach rotbraun gefärbter Körper zurück, der durch Trocknen bei 100° C. weiss wurde. Ein Versuch, den Körper aus Alkohol umzukrystallisieren, misslang, da er selbst beim Kochen nicht in Lösung ging. In Eisessig wurde der Körper auch erst durch Kochen gelöst, fiel aber beim Erkalten nicht aus, sondern erst, nachdem ein Teil des Fisessigs verdampft und bis zur Trübung ein wenig Wasser hinzugefügt worden war. Nach dem Erkalten schieden sich allmählich sehr kleine Nadeln ab, die bei 182° C. zu einer bräunlichen Flüssigkeit schmolzen. Die Ausbeute war so gut wie quantitativ. Eine Entwickelung von Bromwasserstoff war nicht zu bemerken.

Bei der Analyse ergaben:

0,1643 gr. Substanz

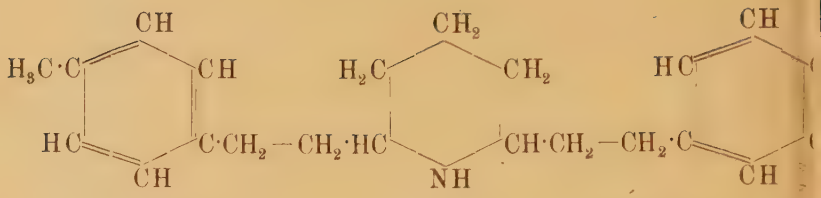
0,2639 gr. CO_2

0,0502 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{23}H_{21}NBr_4$	
(Mol. Gew. = 631,09.)	
% C 43,73	43,80.
% H 3,36	3,49.

Versuch einer Reduktion des p-Dimethyl-Dibenzyliden-$\alpha\alpha'$-Lutidins mit Natrium uud Alkohol.

Bei dieser Base hoffte ich sowohl in den Pyridinkern sechs als auch in die beiden Seitenketten je zwei Wasserstoffatome einführen zu können, sodass der Körper entsprechend folgender Formel reduziert worden wäre:



Zu diesem Zwecke wurden 5 gr. Base durch Kochen in absolutem Alkohol gelöst. Da die Base in Alkohol sehr schwer löslich ist, brauchte ich bis zur völligen Lösung $1^1/_2$ Liter Alkohol. Die heïsse alkoholische Lösung wurde zur Gesamtmenge des Natriums — das vierfache der berechneten Menge — hinzugefügt, wodurch die Einwirkung lebhafter und der Prozess in kürzerer Zeit zu Ende geführt wurde, als beim umgekehrten Verfahren. Nach dem Erkalten krystallisierte ein Körper in schönen, glänzenden, perlmutterartigen Blättchen aus, der eine auffallende Ähnlichkeit mit meiner Base zeigte. Der Körper wurde abfiltriert und getrocknet. Die Schmelzpunktbestimmung ergab, dass er genau wie meine Base bei 202° schmolz. Ich hatte also auf diese Weise beinahe 5 gr. meiner Substanz unverändert zurückgewonnen. Das Alkoholat zerlegte ich mit Wasser und destillierte den Alkohol ab. Nachdem der Alkohol entfernt war, schieden sich nur einige Tropfen Öl an der Oberfläche ab, aber nur in so geringer Menge, dass ich von einer Untersuchung abstehen musste. Ein zweiter Versuch verlief genau wie der erste. Dasselbe negative Resultat lieferte auch ein Reduktionsversuch mit Amylalkohol.

B. Kondensation von $\alpha\alpha'$-Lutidin mit m-Nitrobenzaldehyd.

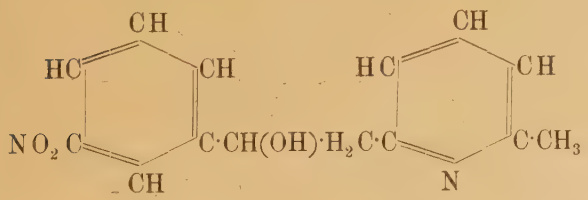
Bei dieser Kondensation wnrde ebenfalls das von Erkner in den Handel gebrachte β-Picolin verwendet und auf die schon beschriebene Weise gereinigt.

Je 10 gr. der Base wurden mit 14 gr. m-Nitrobenzaldehyd und 10 gr. Wasser im Einschmelzrohr auf 160°—170° 5 Stunden lang erhitzt. Das Reaktionsprodukt stellte zwei Flüssigkeitsschichten dar, oben das Wasser und unten eine dunkle zähflüssige Masse. Der Röhreninhalt wurde mit kalter verdünnter Salzsäure aufgenommen. Dabei trübte er sich sofort milchartig. Die Schmieren wurden von der Lösung abfiltriert. Die salzsaure Lösung wurde dann alkalisch gemacht, wobei die neue Base als flockiger, weisser Niederschlag ausfiel, und die noch vorhandenen Ausgangsprodukte wurden mit Wasserdämpfen übergetrieben. Die Base schied sich in der heissen Kalilauge als Öl ab, welches nach dem Erkalten zu einem festen Körper erstarrte. In wenig ganz verdünnter Salzsäure gelöst krystallisierte das salzsaure Salz in weissen, schönen Nadeln aus, die durch Kali wiederum in die Base verwandelt wurden. Dieselbe wurde mit kaltem Wasser gut gewaschen, in wenig Alkohol gelöst und mit viel Wasser bis zur Trübung versetzt. Nach dem Erhitzen krystallisierte sie beim allmähligen Erkalten mit einem Molekül Wasser aus der Lösung in schönen, weissen Nadeln aus, die bei 82°—83° in ihrem Krystallwasser schmolzen.

Die Base stellt das

m-Nitrophenyl-$\alpha\alpha'$-Lutidylalkin dar.

Folgende Konstitutionsformel kommt ihr zu:



Die Base ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und weder in kaltem noch in heissem Wasser löslich. Sehr leicht

löslich ist sie in Alkohol, schwerer löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Eine Krystallwasserbestimmung ergab ein Molekül Krystallwasser.

Die wasserfreie Base schmilzt bei 95°—96°. Die Base wurde bei 105° getrocknet und analysiert:

0,1624 gr. Substanz ergaben:
0,3862 gr. CO_2
0,0771 gr. H_2O

0,2546 gr. Substanz lieferten 23,85 ccm. Stickstoff bei 17° und 760 mm. Druck.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14}H_{14}N_2O_3$	
(Mol.-Gew. = 258,22)	
% C 65,10	64,85
% H 5,47	5,43
% N 10,85	10,90

Salzsaures Salz.
$C_{14}H_{14}N_2O_3 \cdot HCl$.
(Mol.-Gew.-294,68.)

Das salzsaure Salz wird durch Lösen der Base in ganz verdünnter Salzsäure erhalten. Beim Einengen der Lösung krystallisiert es in sehr schönen, weissen Nadeln aus, die bei 205° zu einer hellgelben Flüssigkeit schmelzen. Es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Salzsäure, so gut wie unlöslich in Äther.

0,1676 gr. Substanz ergaben:
0,3480 gr. CO_2
0,0774 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14}H_{14}N_2O_3 \cdot HCl$	
% C 57,01	56,62
% H 5,14	5,13

Das Pikrat.

$C_{14}H_{14}N_2O_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$

(Mol.-Gew. = 487,37.)

Versetzt man die ätherische Lösung der Base mit einer ätherischen Lösung von Pikrinsäure, so scheidet sich das Pikrat als schlecht krystallisierter Niederschlag aus. Derselbe wurde aus ganz stark verdünntem Alkohol umkrystallisiert und so in kleinen, glänzenden Blättchen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 139—140° liegt. Das Salz ist leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0,1526 gr. Substanz lieferten 18,7 ccm. Stickstoff bei 18° und 764 mm. Druck.

Berechet für:	Gefunden:
$C_{20}H_{17}N_5O_{10}$	
% N 14,40	14,22.

Das Quecksilberdoppelsalz.

$C_{14}H_{14}N_2O_3HCl \cdot HgCl_2$

Mol.-Gew. = 565,88.)

Die Base wurde in stark verdünntem Alkohol gelöst und mit Salzsäure und Quecksilberchlorid versetzt. Erst nach Einengen der Lösung entstanden Krystalle, die warzenartige Gebilde darstellten. Dieselben wurden aus wenig verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Sie schmelzen bei 199°. Das Salz ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, dagegen unlöslich in Äther. Die Analyse der bei 105° getrockneten weissen Nadeln ergab:

0,1246 gr. Substanz
0,1349 gr. CO_2
0,0282 gr. H_2O.

Berechnet für die Formel:	Gefunden:
$C_{14}H_{14}N_2O_3HCl \cdot HgCl_2$	
% C 29,68	29,52
% H 2,68	2,59

Das Platindoppelsalz.

$(C_{14}H_{14}N_2O_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$

(Mol.-Gew. = 925,96.)

Die in verdünntem Alkohol befindliche Lösung der Base wurde mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt. Erst nach dem Einengen des Alkohols krystallisierte das Doppelsalz in orangeroten Nadeln aus. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert schmilzt das Salz bei 208° unter stürmischer Gasentwicklung. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol

Analyse: Platinbestimmung:

0,1471 gr. Substanz:

0,0297 gr. Pt

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{14}H_{14}N_2O_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$	
% Pt 21,03	20,95

C. Kondensation von $\alpha\alpha'$-Lutidin mit p-Nitrobenzaldehyd.

10 gr. $\alpha\alpha'$-Lutidin wurden im Einschmelzrohr mit 14 gr. p-Nitrobenzaldehyd 8 Stunden auf 170° bis 175° unter Zusatz von etwas Chlorzink erhitzt. Der Röhreninhalt stellte eine durch viele Schmieren verunreinigte, schwarze, feste Masse dar. An den Rändern der Röhre befanden sich Wassertropfen, ein Zeichen, dass die Reaktion unter Warserautritt von statten gegangen war. Der Kolbeninhalt wurde mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und längere Zeit gekocht. Das salzsaure Salz ging in Lösung und die Schmieren blieben

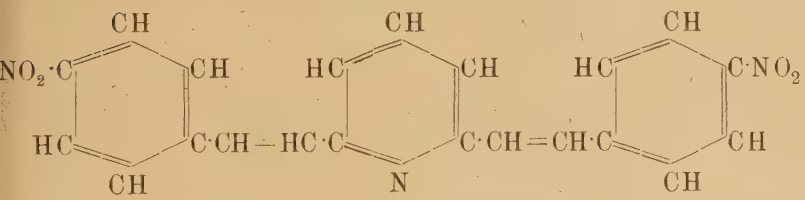
zurück. Die salzsaure Lösung wurde alkalisch gemacht, wobei die stark verunreinigte Base ausfiel, und das noch vorhandene Lutidin wurde mit Wasserdämpfen entfernt. Nach dem Filtrieren wurde die Base mit viel Wasser, worin sie unlöslich ist, gekocht und der Aldehyd dadurch entfernt. Die Base ist in Alkohol leicht löslich. Aus der wässrigen alkoholischen Lösung krystallisierte sie ganz allmählig in schwach gelb gefärbten Blättchen aus.

Da die Base auch jetzt noch keinen scharfen Schmelzpunkt zeigte, wurde sie noch einmal durch das Pikrat gereinigt. Das Pikrat ist in Alkohol sehr schwer löslich. Nach öfterem Umkrystallisieren schmilzt die so erhaltene Base von 168—169°.

Sie stellt das:

p-Dinitro-Dibenzyliden $\alpha\alpha'$-Lutidin dar.

Ihr kommt folgende Konstitutionsformel zu:



Sie ist in Wasser unlöslich und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Leicht löslich ist sie in Alkohol, schwerer in Äther, Schwefelkohlenstoff und Chloroform.

Die Ausbeuten sind sehr geeing.

0,1624 gr. Substanz:

0,4018 gr. CO_2

0,0597 gr. H_2O.

Bei der Stickstoff bestimmung lieferten 0,1370 gr. Substanz bei 762 mm. Barometerstand und 14° C. 13,2 ccm Stickstoff.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{11}H_{15}N_3O_4$		
(Mol.-Gew. = 373,27)		
% C	67,51	67,46.
% H	4,06	4,21
% N	11,28	11,37

Salzsaures Salz.

$C_{21}H_{15}N_3O_4 \cdot HCl \cdot + H_2O$

(Mol.-Gew. = 427,74.)

Löst man die Base in verdünnter, heisser Salzsäure, so scheidet sich das salzsaure Salz in sehr schönen, langen Nadeln ab. Es krystallisiert nur bei einer bestimmten Konzentration aus. Eine Krystallisation aus Wasser liess sich nicht herbeiführen, da das Salz hierbei jedesmal gallertartig ausfiel. Es ist auch leicht löslich in Alkohol, unlöslich dagegen in Äther. Bei 220° C. fängt es an dunkel zu werden und schmilzt bei 263° C. völlig unter Zersetzung.

Eine Krystallwasserbestimmung ergab ein Molekül-Krystallwasser.

0,1382 gr. Substanz lieferten:

0,2975 gr. CO_2

0,0531 gr. H_2O

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{21}H_{15}N_3O_4 \cdot HCl \cdot + H_2O$		
% C	58,91	58,70.
% H	4,25	4,39.

Das Platindoppelsalz.

$(C_{21}H_{15}N_3O_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$

(Mol.-Gew. = 1156)

Die Base wird in Salzsäure gelöst und mit Platinchlorid versetzt. Das Platindoppelsalz fällt sofort als ein

flockiger, gelber Niederschlag aus. In Wasser und Salzsäure ist es schwer löslich. Leichter löslich ist es in verdünntem Alkohol. Aus diesem Lösungsmittel wurde es in rotbraunen Nadeln erhalten.

Die Substanz fängt bei 250° C. an sich zu zersetzen und ist bei 270° C. noch nicht geschmolzen, aber völlig verkohlt.

Analyse: Platinbestimmung:

0,1720 gr. Substanz ergaben:
0,0286 gr. Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{21}H_{15}N_3O_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$	
% Pt 16,85	16,63.

Das Quecksilberdoppelsalz.

$C_{21}H_{15}N_3O_4 \cdot HCl \cdot HgCl_2$

(Mol.-Gew. = 680,92)

Die Base wurde in Salzsäure gelöst und mit Quecksilberchlorid versetzt. Es entstand sofort ein starker, voluminöser Niederschlag. In kaltem Wasser und Salzsäure ist er sehr schwer löslich, leichter löslich ist er in Alkohol. Aus letzterem wurde er umkrystallisiert. Bei 240° C. fängt das Salz an dunkel zu werden und schmilzt unter Zersetzung bei 275° C.

0,1862 gr. Substanz ergaben:
0,2516 gr. CO_2
0,0407 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{21}H_{15}N_3O_4 \cdot HCl \cdot HgCl_2$	
% C 37,01	36,85.
% H 2,37	2,50.

Das Golddoppelsalz.

$C_{21}H_{15}N_3O_4HCl \cdot AuCl_3$

(Mol.-Gew. = 713,28.)

Beim Versetzen der salzsauren Lösung der Base mit Goldchlorid fällt das Doppelsalz sofort als gelber Niederschlag aus. Das Salz ist in heissem Wasser sehr schwer löslich, leichter löslich ist es in Alkohol. Aus letzterem wurde es umkrystallisiert und so in goldgelben Nadeln erhalten. Bei 208° C. wurde die Substanz dunkel und schmolz bei 233° C.

Analyse: Goldbestimmung:

0,1592 gr. Substanz ergaben:

0,0438 gr. Au.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{21}H_{15}N_3O_4HCl \cdot AuCl_3$	
% Au 27,65	27,51.

Das Pikrat.

$(C_{21}H_{15}N_3O_4)C_6H_2(NO_2)_3OH$

(Mol.-Gew. = 602,42.)

Die Base wurde in Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von reiner Pikrinsäure versetzt. Das Pikrat fiel sofort als kräftiger Niederschlag aus. Derselbe wurde mit viel Alkohol und Äther ordentlich gewaschen und am Rückflusskühler mit Alkohol mehrere Stunden gekocht. Lässt man die Losung allmählich erkalten, so krystallisiert das Salz in kleinen glänzenden Blättchen aus, deren Schmelzpunkt bei 246° C. liegt.

Stickstoffbestimmung:

0,1234 gr. Substanz ergaben

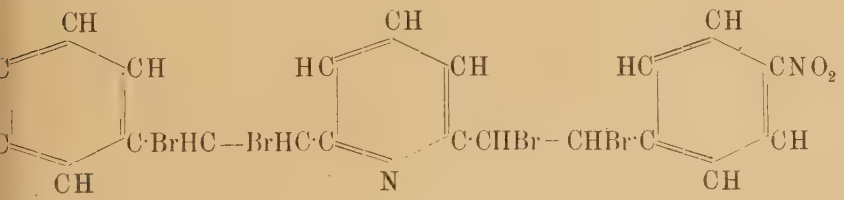
14,8 ccm. Stickstoff bei 14° C. und 760 mm. Druck.

Berechnet für die Formel:	Gefunden:
$(C_{21}H_{15}N_3O_4) \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$	
% N 13,98	14,11.

Einwirkung von Brom auf p-Dinitro-Dibenzyliden-$\alpha\alpha'$-Lutidin.

Da die Base zwei doppelte Bindungen hat, so musste sie 4 Atome Brom addieren können, wobei die ungesättigte Verbindung in eine gestätigte übergehen musste.

Zu diesem Zwecke wurde die Base in Schwefelkohlenstoff gelöst und mit der berechneten Menge Brom, welches ebenfalls in Schwefelkohlenstoff gelöst war, allmählig versetzt. Beim Zusatz von Brom trat Entfärbung ein, und es bildete sich sofort ein Niederschlag, der abfiltriert und getrocknet wurde. Beim Verdunsten der Schwefelkohlenstofflösung wurden noch geringe Mengen der Bromverbindung gewonnen. Das überschüssige Brom und der Schwefelkohlenstoff wurden auf dem Wasserbade verjagt, und der Körper aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Ich erhielt das Bromadditionsprodukt in kleinen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 252° C. liegt.



0,1732 gr. Substanz:
0,2298 gr. CO_2
0,0347 gr. H_2O

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{21}H_{15}Br_4N_3O_3$		
(Mol.-Gew. = 693,11.)		
% C	36,36	36,18.
% H	2,18	2,29.

p-Diamido-Dibenzyliden-$\alpha\alpha'$-Lutidin.

Ebenso wie es Schuftan[1]), Roth[2]) und Castner[3]) gelungen war, die von ihnen dargestellten Nitroverbindungen durch Anwendung schwächerer Reduktionsmittel in die entsprechenden Amidoverbindungen überzuführen, war es mir möglich, unter Anwendung von Zinn und Salzsäure meinen Nitrokörper zu der entsprechenden Amidobase zu reduzieren.

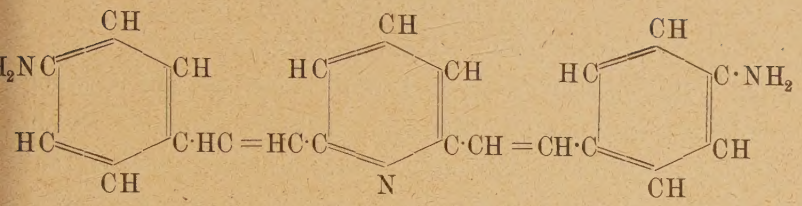
5 gr. der Nitrobase wurden in einem Kolben in verdünnter Salzsäure gelöst, und hierzu wurde die erforderliche Menge Zinn hinzugefügt. Nach und nach wurde die salzsaure Lösung unter Umschütteln und Kühlung mit konzentrierter Salzsäure versetzt. Es fand eine starke Erwärmung statt, und die Reaktion wurde sehr heftig. Da nach einiger Zeit die Einwirkung ziemlich nachliess, erwärmte ich, um das Metall völlig zu lösen, noch mehrere Stunden auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der Reaktion. Das Ganze wurde mit Wasser verdünnt und mit Natronlauge stark alkalisch gemacht. Die Amidobase und das Zinnhydroxyd fielen hierdurch aus. Der grösste Teil der Zinnsäure löste sich jedoch in dem überschüssigem Alkali. Der Niederschlag wurde gut mit Wasser gewaschen, und nach dem Trocknen am Rückflusskühler mit absolutem Alkohol extrahiert. Die Amidobase ging in Lösung. Das Hydroxyd blieb als weisser Niederschlag zurück. Beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit Wasser fiel die Base als flockiger Niederschlag aus, der durch öfteres Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt wurde.

Die Ausbeute an der reinen Base war äusserst gering.

Der Schmelzpunkt liegt bei 146° C. Die Base löst sich in Äther, Alkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

[1]) Inaug.-Diss. Breslau 1891.
[2]) Inaug.-Diss. Breslau 1900.
[3]) Inaug.-Diss. Breslau 1901.

Die Analyse bestätigt folgende Formel:



0,1638 gr. Substanz ergaben:
0,4820 gr. CO_2
0,0887 gr. H_2O
0,1742 gr. Substanz lieferten
19,80 ccm. Stickstoff bei 15° C. und 758 mm. Druck.

Berechnet für: $C_{21}H_{19}N_3$ (Mol.-Gew. = 313,31.)	Gefunden:
% C 80,43	80,25.
% H 6,12	6,19.
% N 13,44	13,28.

Das Platindoppelsalz.
$(C_{21}H_{16}N_3 \cdot HCl)_2 PtCl_4$.
(Mol.-Gew. = 1036,10).

Das Platindoppelsalz fällt auf Zusatz von Platinchlorid zu der salzsauren Lösung der Base als rötlichgelber Niederschlag aus. Aus Wasser, dem einige Tropfen Alkohol hinzugefügt wurden, umkrystallisiert erhielt ich kleine Nadeln, die bei 250° C. zwar gebräunt, aber bei 275° C. noch nicht geschmolzen waren.

Analyse: Platinbestimmung:
0,1682 gr. Substanz
0,0315 gr. Pt.

Berechnet für: $(C_{21}H_{19}N_3 \cdot HCl)_2 PtCl_4$	Gefunden:
% Pt 18,80	18,72.

Das Quecksilberdoppelsalz.

$C_{21}H_{19}N_3 \cdot HCl \cdot HgCl_2$.

(Mol.-Gew. = 620,97.)

Das Quecksilberdoppelsalz fällt aus der salzsauren Lösung der Base beim Behandeln mit Quecksilberchlorid als ein schwerer Niederschlag aus. Durch Umkrystallisieren aus ganz verdünntem Alkohol unter Hinzufügung von etwas Salzsäure krystallisiert es in gelben Nadeln aus, die sich bei 220° C. schwärzen und bei 243° C. unter Zersetzung schmelzen.

0,1246 gr. Substanz ergaben:

0,1842 gr. CO_2

0,0367 gr. H_2O

Berechnet für: $C_{21}H_{19}N_3 \cdot HCl \cdot HgCl_2$	Gefunden:
% C 40,58	40,32.
% H 3,25	3,37.

Lebenslauf.

Ich, Fritz Werner, katholischer Konfession, Sohn des verstorbenen Friedrich Werner und dessen Ehefrau, der ebenfalls verstorbenen Elisabeth, geb. Bergmann, wurde am 30. Dezember 1876 zu Neurode Grafschaft Glatz geboren. Ich besuchte zuerst die Volksschule meiner Vaterstsdt bis zum 12. Lebensjahre, darauf das Gymnasium zu Glatz. Letzteres verliess ich um das Privatinstitut des Herrn Erdmann in Lausigk zu besuchen. Ostern 1897 bestand ich das Examen für Unterprima am Realgymnasium zu Borna, welches ich 2 Jahre besuchte und Ostern 1899 mit dem Zeugnis der Reife verliess, um an der hiesigen Universität Philosophie und Naturwissenschaften, insbesondere Chemie, zu studieren. Vom 1. Oktober 1899 bis Oktober 1900 genügte ich meiner Militärpflicht beim hiesigen 4. Niederschlesischen-Infanterie-Regiment No. 51. Am 1. März 1902 bestand ich das Verbandsexamen und am 17. Juni 1903 das Examen rigorosum.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

Abegg, Ahrens, Baumgartner, Ebbinghaus, Franz, Frech, Freudenthal, Herz, Hintze, Kückenthal, Ladenburg, London, O. E. Meyer, Neuman, Rosanes, Sachs, Scholtz, Stern.

Allen diesen Herren spreche ich meinen aufrichtigsten Dank aus.

Thesen.

1) Die kolloidalen Lösungen stehen nicht in einem prinzipiellen Gegensatze zu den eigentlichen Lösungen; es handelt sich hier um quantitative nicht um qualitative Unterschiede.

2) Der Wollastonit ist kein Glied der Pyroxenreihe.

3) Eine einheitliche Erklärung für die unter dem Namen der Katalyse zusammengefassten Erscheinungen kann zur Zeit nicht gegeben werden.